

6. W2054-01

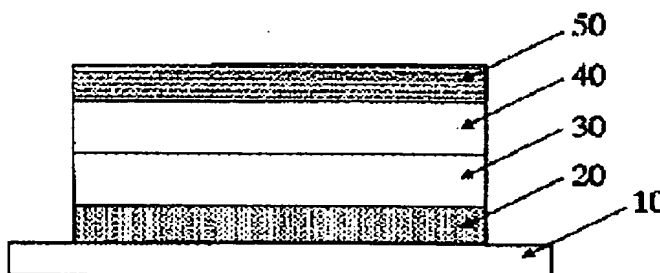
**ORGANIC PHOTOCURRENT AMPLIFIER ELEMENT AND MANUFACTURING METHOD THEREFOR**

**Patent number:** JP2003101060  
**Publication date:** 2003-04-04  
**Inventor:** KAMATA SHUNEI; YOSHIDA MANABU; TANO TAKANORI  
**Applicant:** NAT INST OF ADV IND & TECHNOL  
**Classification:**  
- international: **H01L27/14; H01L31/08; H01L51/00; H01L51/10; H01L27/14; H01L31/08; H01L51/00; H01L51/05; (IPC1-7): H01L31/08; H01L27/14; H01L51/00; H01L51/10**  
- european:  
**Application number:** JP20010287295 20010920  
**Priority number(s):** JP20010287295 20010920

Report a data error here

**Abstract of JP2003101060**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a low-voltage driven light-receiving element that has high sensitivity and quick response, using an organic semiconductor material for creating a flexible, large-area element. **SOLUTION:** A first electrode 20 at the side that is irradiated with light, produced on a transparent substrate 10, and a photoelectric conversion layer 30 made of at least two types of components and a charge transport layer 40 are laminated successively in between with an area to a counter electrode (second electrode) 50, so that they serve as the first and second electrode sides, respectively, to form a light-receiving element.



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-101060

(P2003-101060A)

(43) 公開日 平成15年4月4日 (2003.4.4)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テラポート* (参考)
H 0 1 L 31/08		H 0 1 L 31/08	T 4 M 1 1 8
27/14		27/14	Z 5 F 0 8 8
51/00		29/28	
51/10			

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願2001-287295 (P2001-287295)

(22) 出願日 平成13年9月20日 (2001.9.20)

(71) 出願人 301021533

独立行政法人産業技術総合研究所

東京都千代田区霞が関1-3-1

(72) 発明者 鎌田 俊英

茨城県つくば市東1-1-1 独立行政法

人産業技術総合研究所つくばセンター内

(72) 発明者 吉田 学

茨城県つくば市東1-1-1 独立行政法

人産業技術総合研究所つくばセンター内

(72) 発明者 田野 隆徳

茨城県つくば市東1-1-1 独立行政法

人産業技術総合研究所つくばセンター内

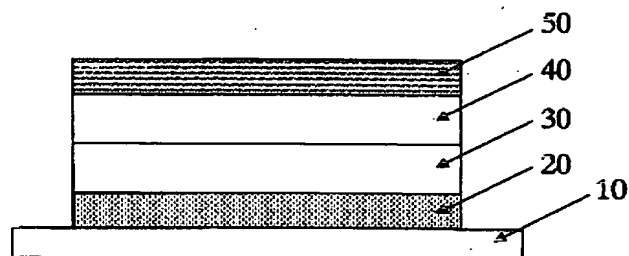
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 有機光電流増幅素子及びその製造方法

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 大面積でフレキシブルな素子が創製可能な有機半導体材料を用いて、室温下で、高感度高速応答する低電圧駆動受光素子を提供す。

【解決手段】 光が照射される側の第1電極20が透明基板10上に作製され、その対向電極(第2電極)50との間に、少なくとも2種以上の成分で構成される光電変換層30が第1電極側、電荷輸送層40が第2電極側となるように順次積層されることで構成される受光素子。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 透明基板上に第1電極、少なくとも2種以上の成分で構成される光電変換層、電荷輸送層及び第2電極が順次積層されていることを特徴とする受光素子。

【請求項2】 前記第1電極が透明導電膜により構成されていることを特徴とする請求項1記載の受光素子。

【請求項3】 前記透明導電膜がITOにより構成されていることを特徴とする請求項2記載の受光素子。

【請求項4】 前記第2電極がアルミニウムにより構成されていることを特徴とする請求項1乃至3のいずれかに記載の受光素子。

【請求項5】 前記光電変換層の2種以上の成分が少なくとも1層以上積層されていることを特徴とする請求項1又は2記載の受光素子。

【請求項6】 前記光電変換層の2種以上の成分が同時に蒸着されたものであることを特徴とする請求項1又は2記載の受光素子。

【請求項7】 前記光電変換層が、チタニウム・フタロシアニン及びN-メチル-3, 4, 9, 10テトラカルボンジイミド(MPTCI)により構成され、電荷輸送層がN, N'-ジフェニル-N, N'-ジ(m-トリル)ベンジジン(TPD)で構成されていることを特徴とする請求項1乃至6のいずれかに記載の受光素子。

【請求項8】 請求項7記載の受光素子を作成する方法において、複数のるつぼに入れた複数の化合物を同時に等しい蒸着速度により同一基板上に作製することを特徴とする受光素子の製造方法。

【請求項9】 請求項7記載の受光素子を作成する方法において、複数化合物を事前に等量を乳鉢にとり、粉碎混合することで単一混合試料とし、それを一つのるつぼに入れ、極めて早い蒸着速度により製膜することを特徴とする受光素子の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、高速応答性を示す高効率有機光電変換素子に関するもので、受光素子、光検出素子、光スイッチ、動画検出などに利用される技術である。

## 【0002】

【従来の技術】受光素子は、光検出、光スイッチや撮像など、オプトエレクトロニクスにおいて不可欠な電子素子であり、高感度化や高速応答化を目指した様々な技術開発が行われている。特に、光キャリア生成量子効率が1を超える現象、すなわち光電流増幅効果を用いた受光素子は、高感度化するという点で様々な技術開発が行われている。結晶シリコン半導体を用いたアバランシェフォトダイオードなどがその代表例として知られている。しかし、結晶シリコンを用いている限り、素子の面積化やフレキシブル化が困難であるため、近年こうした要素

が容易になる有機半導体を用いた受光素子の開発が検討されてきている。

【0003】大面積加工、フレキシブル素子の創製が可能な有機材料を光電変換材料として用いることで、受光素子を創製する試みは、様々な開発がなされているが、照射した光の光子エネルギーよりも多くの電流が流れる現象は、1993年に横山らによって初めて報告されている。その報告は、アプライド・フィジックス・レターズ(Appl. Phys. Lett.)、64巻、187頁(1994年)に掲載されている。これは、ITO電極と金電極の間に有機顔料薄膜を製膜することで構成され、大きな光電子量子収率は、その有機薄膜と金電極の間に正孔が蓄積され、それにより界面に高い電界がかかることに起因すると説明されている。例えば、ITO電極上にナフタレンテトラカルボン酸を厚さ500nmの薄膜を形成し、その上に真空蒸着法で、厚さ400nmの金電極を形成した素子において、両電極間に電圧を印加し、金電極側から光を照射すると、光電流が著しく増幅されて観測される現象が報告されている。しかしこれらの素子は、室温下においては、光電子量子収率が10万倍以上になるものの、素子に20V以上もの高電圧を印加する必要があるとともに、その光応答速度が数分に至るといふかなり遅いもので、動画情報の取り込みには不適であるという欠点を有していた。

【0004】谷らは、この原理を安価大面積で実現するために、電極間にクラスター状炭素を混入させた可溶性導電性高分子からなる薄膜を挟持することにより、光電流増倍素子を構成した(特開平9-74238参照)。この素子では、光電子量子収率が1を超えるためには、100V以上もの高電圧を印加する必要があるが生じていた。

【0005】渡辺らは、同様にITO電極/有機光電変換層/金電極の基本構成の素子を検討するなかで、光を照射する側の金電極と光電変換層との間に絶縁膜を導入することで、上記増幅素子の低電圧駆動化を実現することを見出した(特開2000-58942参照)。この素子では、20Vの印加電圧で、光電子量子効率が8万倍に及ぶことを示している。しかし、暗電流と光電流の比(S/N比)は、12倍程度にしかならず、雑音特性は劣っているものであった。

【0006】また、さらに渡辺らは、光を照射する側の金電極と光電変換層との間にキャリア選択性のバッファ層を導入することで、上記増幅素子の低電圧駆動化、高S/N比化を実現することを見出した(特開2000-349365参照)。この素子では、30Vの印加電圧で、光電子量子効率が3万倍に及ぶことを示した。しかし、暗電流と光電流の比(S/N比)は、まだ80倍程度にしかならず、雑音特性は必ずしも十分なものではない。

【0007】上記検討は、いずれもITO透明電極/有機光電変換層/金電極の基本構成からなる素子で、照射する

光は金電極側から行われている。しかし、この構成である限り、10万倍を超える極めて大きな光電子量子効率を得られるものの、駆動電圧は20Vを超える高いものとなり、また応答速度が数分大になってしまうという欠点を有していた。

#### 【0008】

【発明が解決しようとする課題】室温下において、電圧印加のもと光照射時における光電流が、照射した光子のエネルギーに換算して1を超える電流が流れる光電流増幅効果を示し、かつ光応答がミリ秒以下の高速応答性を示し、素子の低電圧駆動が可能な有機受光素子及びその製造方法を提供することを目的とする。

#### 【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、有機光電変換層と電荷輸送層並びに第1、第2電極種の適切な組み合わせが、優れた受光素子の創製に繋がるとの予測を行い、種々の構成を鋭意検討してきた結果、本発明を成すにいたった。

【0010】即ち、本発明によれば、入射光側から、透明基板、ITO透明電極、2種以上の成分から成る光電変換層、電荷輸送層、アルミニウム電極の順で積層されて構成される受光素子が提供される。また、本発明によれば、光電変換層がチタニルフタロシアニンとMPTCI、電荷輸送層がTPDで構成されること特徴とする受光素子が提供される。さらに、本発明によれば、光電変換層が、2種以上の有機材料を同時蒸着もしくは共蒸着することを特徴とする受光素子の製造方法が提供される。

#### 【0011】

【発明の実施形態】本発明における光電変換層は、チタニルフタロシアニンとN-メチル-3, 4, 9, 10テトラカルボン酸ジイミド(MPTCI)とで構成されるが、チタニルフタロシアニンは他の金属フタロシアニンでも良い。例としては、銅フタロシアニン、亜鉛フタロシアニン、ニッケルフタロシアニン、水素フタロシアニン等があげられる。また、MPTCIはメチル基が他のアルキル基でも良い。例としては、エチル基、プロピル基などがあげられる。

【0012】本発明における光電変換層は、2種以上の成分で構成され、真空蒸着法で作製されるが、この際その混合層の組成比は、等量となることが望ましい。また、トータル膜厚は10nm以上200nm以下、好ましくは20nm以上100nm以下である。

【0013】本発明における光電変換層は、2種以上の成分で構成され、真空蒸着法で作製されるが、この際その混合層の作成の方法は、複数のるつぼに入れた成分を同時に、等しい蒸着速度で同一基板上に作製する共蒸着法がとられるのが望ましいが、事前に等量を乳鉢にとり、粉碎混合することで単一混合試料とし、それを一つのるつぼに入れ、極めて早い蒸着速度で製膜する同時蒸

着法をとっても構わない。このときの蒸着速度は、毎分0.6nm以上200nm以下、好ましくは6nm以上60nm以下である。

【0014】本発明における電荷輸送層には、電荷輸送性に優れた有機低分子化合物が用いられる。代表的な例としては、N, N'-ジフェニル-N, N'-ジ(m-トリル)ベンジジン(TPD)や4, 4'-ビス{N-(1-ナフチル)-N-フェニルアミノ}ビフェニル等があげられる。これらは、真空蒸着法で作製されるが、その際の蒸着速度は、毎分0.6nm以上200nm以下、好ましくは6nm以上60nm以下である。また、層の厚さは10nm以上200nm以下、好ましくは20nm以上100nm以下である。

【0015】本発明において、真空蒸着に際しての、容器の真空度、蒸着源、蒸着源と基板との距離は特に限定されない。一般に簡便に用いられる真空度は、10<sup>-7</sup>~10<sup>-5</sup>Torr程度であるが、これより高真空である方が望ましい。

【0016】本発明において使用される透明基板は特に限定されず、いかなる物を用いても良い。一般に好適に用いられる物は、石英などのガラス基板であるが、ポリカーボネート、ポリイミドやPETなどの柔軟性のある透明プラスチック基板等も用いることが出来る。

【0017】本発明において使用される透明第1電極はITOが用いられるが、その作成法は特に限定されず、いかなる方法を用いても良い。一般に好適に用いられる方法は、スパッタリング法などである。

【0018】本発明において使用される第2電極はアルミニウムが用いられるが、代わりにアルミニウムリチウムや銀マグネシウムなどを用いることもできる。これらの、その作成法は特に限定されず、いかなる方法を用いても良い。一般に好適に用いられる方法は、真空蒸着法もしくはスパッタリング法などである。

#### 【0019】

【実施例】以下に、本発明を実施例によりさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

#### 【0020】実施例1

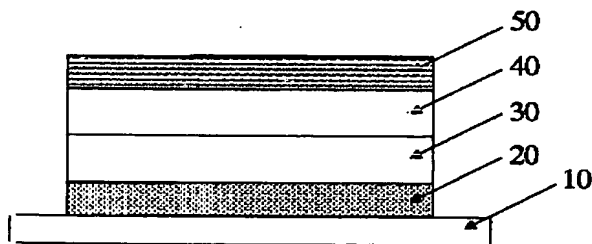
ガラス基板(10)上に生成したITO電極(20)(甲子光学工業社製)上に、チタニルフタロシアニンの薄膜(30)を真空蒸着法で作製した。チタニルフタロシアニン0.1gを、ガラス製蒸着ヒーター(石英るつぼ:φ20×H45mm)に乗せ蒸着試料とした。ITO基板(ESグレード;面積15×30mm、厚さ:1.0mm)を蒸着用ボートの上方に固定し、真空度を4×10<sup>-7</sup>Torrにまで減圧した。その後毎分20nmの速度で約60nmの厚さに真空蒸着を行った。引き続き、N-メチル-3, 4, 9, 10テトラカルボン酸ジイミド(30)を、毎分20nmの速度で約50nmの厚さに真空蒸着を行った。さらに、N, N'-ジフェニ

ル-N, N'-ジ(m-トリル)ベンジジン(40)(TPD)を、毎分20nmの速度で約50nmの厚さに真空蒸着した。その後、対向電極としてアルミニウム(50)を、毎分60nmの速度で約100nmの厚さに真空蒸着した。この素子に、ITO電極に+電圧、アルミニウム電極に-電圧を印加し、ITO電極側から光を照射して光電流を観測した。波長780nm、光強度4mW/cm<sup>2</sup>を照射したときの、光照射による電流増幅効果を図2に示す。約3V以上の電圧印加により、量子効率が1を超える光電流増幅効果が得られている。また、波長780nm、光強度4mW/cm<sup>2</sup>を照射したときの、光照射による光電流と暗電流との比(S/N比)を図3に示す。約5Vの電圧印加時に最大のコントラストが得られ、その時のS/N比は、250程度であった。このときの応答速度は、光照射時の光電流の立ち上がり速度および光遮蔽時の電流の立ち下がり速度とも、約1ミリ秒であった(図4参照)。

#### 【0021】実施例2

ガラス基板上に創製したITO電極(甲子光学工業社製)上に、チタニルフタロシアニンの薄膜を真空蒸着法で作製した。チタニルフタロシアニンとN-メチル-3, 4, 9, 10テトラカルボン酸ジイミドをそれぞれ別のガラス製蒸着ヒーター(石英のつぼ: φ20×H45mm)に乗せ蒸着試料とした。ITO基板を蒸着用ポートの上方に固定し、真空度を4×10<sup>-7</sup>Torrにまで減圧した。その後、両試料とも毎分20nmの速度で同時蒸着し、両者の合計膜厚が約60nmの厚さになるまで真空蒸着を行った。その後、N, N'-ジフェニル-N, N'-ジ(m-トリル)ベンジジン(TPD)を、毎分20nmの速度で約50nmの厚さに真空蒸着した。その後、対向電極としてアルミニウムを、毎分60nmの速度で約100nmの厚さに真空蒸着した。この素子に、ITO電極に+電圧、アルミニウム電極に-電圧を印加し、ITO電極側から光を照射して光電流を観測した。

【図1】



【0022】波長780nm、光強度4mW/cm<sup>2</sup>を照射したときの、光照射による電流増幅効果を図5に示す。約4V以上の電圧印加により、量子効率が1を超える光電流増幅効果が得られている。また、波長780nm、光強度4mW/cm<sup>2</sup>を照射したときの、光照射による光電流と暗電流との比(S/N比)を図6に示す。約6Vの電圧印加時に最大のコントラストが得られ、その時のS/N比は、5000以上にのぼった。このときの応答速度は、光照射時の光電流の立ち上がり速度および光遮蔽時の電流の立ち下がり速度とも、約1ミリ秒であった。

#### 【0023】

【発明の効果】本発明の受光素子は、駆動電圧が低いため、作動させる電力が少なく済む。有機半導体の固体薄膜および金属電極により構成されているため、製造しやすいとともに、フィルム素子化、大面積素子化、フレキシブル素子化が可能であり、耐衝撃性にも強い。また、光の応答速度がミリ秒以下の高速応答性を示すため、動画の検出にも適応できる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】 本願発明に係る光電流増幅素子の一例の模式的断面図。

【図2】 実施例1における光電子量子効率

【図3】 実施例1における光電流と暗電流の比(S/N比)。

【図4】 実施例1における光電流応答速度。

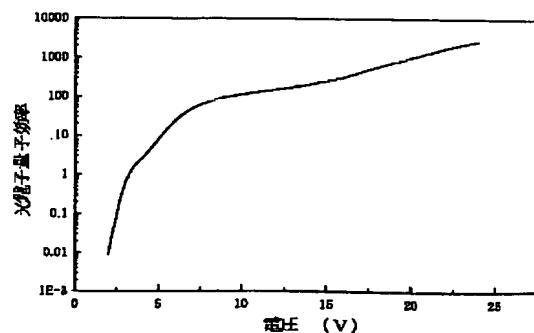
【図5】 実施例2における光電子量子効率

【図6】 実施例2における光電流と暗電流の比(S/N比)。

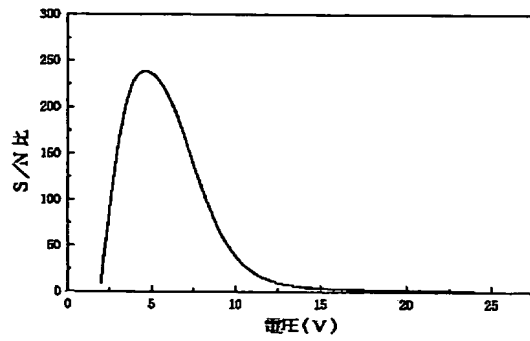
#### 【符号の説明】

- 10・・・基板
- 20・・・第一電極
- 30・・・光電変換層
- 40・・・電荷輸送層
- 50・・・第2電極

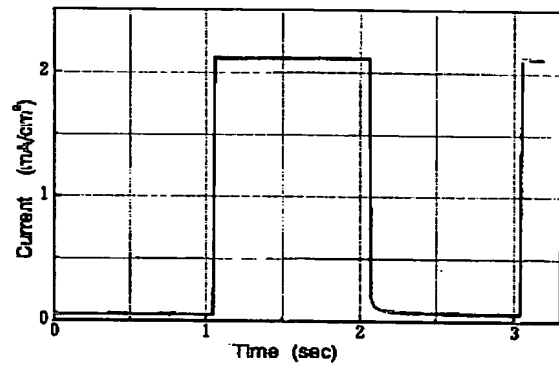
【図2】



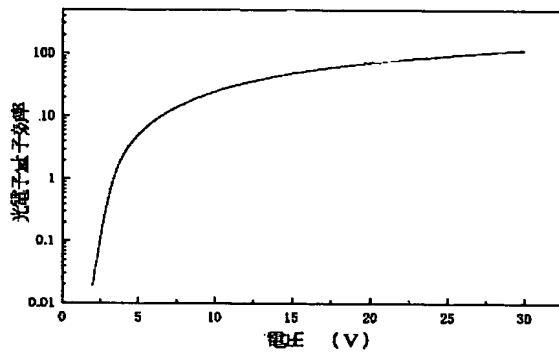
【図3】



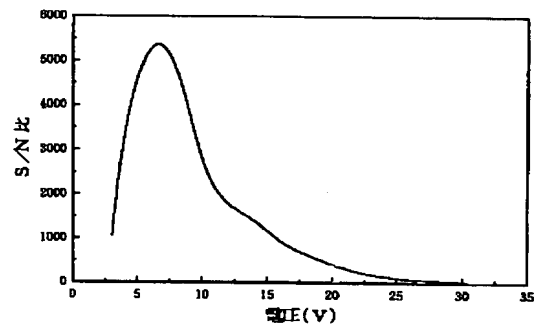
【図4】



【図5】



【図6】



フロントページの続き

Fターム(参考) 4M118 AA04 AA10 AB10 BA01 CA15  
CB05  
5F088 AA11 AB11 BA02 DA05 FA04  
FA05 GA02